



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 244 755

Deutsche Kl.: 12 0 1

Nummer: 1 244 755  
Aktenzeichen: P 31946 IV b/12 o  
Anmeldetag: 5. Juni 1963  
Auslegetag: 20. Juli 1967

### 1

Aus der USA.-Patentschrift 2 952 714 ist ein Verfahren zur Oxychlorierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und deren unvollständig chlorierten Derivaten durch Umsetzung der zu chlorierenden Ausgangsstoffe mit Chlorwasserstoff, Chlor oder Gemischen von Chlorwasserstoff und Chlor und einem Sauerstoff enthaltenden Gas, in der Gasphase, in Gegenwart eines in einem senkrecht stehenden Umsetzungsraum angeordneten Katalysators bekannt, der als wirksamen Bestandteil ein Metallhalogenid enthielt. Das Verfahren wurde mit ruhender Katalysatorschicht durchgeführt.

Aus der deutschen Auslegeschrift 1 047 760 ist bekannt, daß die Katalysatoren für eine derartige Oxychlorierung von Kohlenwasserstoffen auch bereits in Form einer Wirbelschicht angewendet wurden.

Aus der USA.-Patentschrift 2 547 928 ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und einem Sauerstoff enthaltenden Gas, in der Gasphase, in Gegenwart eines in einem senkrecht stehenden Umsetzungsraum angeordneten Wirbelschichtkatalysators bekannt, der als wirksamen Bestandteil ein Metallhalogenid enthielt. Bei diesem Wirbelschichtverfahren wurde die gasförmige Beschickung mit einer Geschwindigkeit in die Reaktionszone eingeleitet, die ausreichte, den Katalysator aufzuwirbeln. Diese Geschwindigkeit wurde innerhalb des Umsetzungsraumes nicht verändert. Besondere Kühlvorrichtungen zur Ableitung der Reaktionswärme waren nicht vorgesehen. Eine gewisse Kühlung wurde allenfalls dadurch erreicht, daß zwecks Reaktivierung des Katalysators eine salzsaure Lösung von mitgerissenem Metallhalogenid in die Reaktionszone zurückgeleitet wurde.

In den bisherigen Wirbelschichtverfahren wurde zwar im Vergleich zu Verfahren mit ruhender Katalysatorschicht eine gleichmäßigere Wärmeverteilung und die Vermeidung besonders heißer Stellen erreicht; die durch die exothermen Reaktionen auftretende Wärme wurde jedoch nicht wirksam abgeleitet, so daß häufig beträchtliche Mengen der Reaktionsteilnehmer verbrannten und Korrosion an den Wänden des Reaktionsraumes auftrat.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, bei einer derartigen Oxychlorierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Wirbelschichtkatalysator einen wirksameren Wärmeaustausch bzw. eine wirksamere Ableitung der Reaktionswärme zu ermöglichen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxychlorierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Verfahren zur Oxychlorierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und deren unvollständig chlorierten Derivaten

Anmelder:

Pittsburgh Plate Glass Company,  
Pittsburgh, Pa. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr. W. Beil, A. Hoeppener, Dr. H. J. Wolff  
und Dr. H. Chr. Beil, Rechtsanwälte,  
Frankfurt/M.-Höchst, Adelonstr. 58

Als Erfinder benannt:

Lester Ernest Bohl,  
Raymond Melvin,  
Vancamp, New Martinsville, W. Va. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 6. Juni 1962 (200 450)

### 2

mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und deren unvollständig chlorierten Derivaten durch Umsetzung der zu chlorierenden Ausgangsstoffe mit Chlorwasserstoff, Chlor oder Gemischen von Chlorwasserstoff und Chlor und einem Sauerstoff enthaltenden Gas, in der Gasphase, in Gegenwart eines in einem senkrecht stehenden Umsetzungsraum angeordneten Wirbelschichtkatalysators, der als wirksamen Bestandteil ein Metallhalogenid enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in der unteren Zone der Wirbelschicht eine Gasgeschwindigkeit einhält, die höchstens 100 % und in der oberen Zone der Wirbelschicht eine Gasgeschwindigkeit einhält, die 150 bis 500 % über der minimalen Aufwirbelungsgeschwindigkeit der in der Wirbelschicht enthaltenen Katalysatorteilchen liegt, wobei die höhere Gasgeschwindigkeit in der oberen Umsetzungszone durch Verringerung des freien Querschnitts des Umsetzungsraumes erzielt wird und wobei man die Oxychlorierung zum größeren Teil in der unteren Zone (Schichthöhe 2 bis 20 % der Gesamtschichthöhe) ausführt und in der oberen Zone mittels einer Kühlvorrichtung die in der unteren Zone entstehende Wärme abführt.

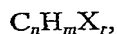
Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen die in der

709 617/560

Best Available Copy

Wirbelschicht enthaltenen Katalysatorteilchen zu mindestens 75% aus Teilchen mit einer Größe von 240 bis 600  $\mu$ .

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Oxychlorierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und deren unvollständig chlorierten Derivaten. Die unvollständig chlorierten Derivate können chlorierte Anlagerungs- und Substitutionsprodukte von aliphatischen Verbindungen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sein. Die zu chlorierenden Verbindungen sind vorzugsweise aliphatische Verbindungen der Formel



in der X ein Chloratom,  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 und  $m$  eine ganze Zahl von mindestens 1 bedeutet und die Summe von  $m + r$  2  $n + 2$  gleich 2  $n$  oder 2  $n - 2$  ist. Im allgemeinen besteht die Beschickung aus Verbindungen, in welchen die Summe  $m + r$  2  $n + 2$  beträgt. Wenn ein beträchtlicher Kreislauf der Produkte stattfindet, können auch Verbindungen, in welchen die Summe von  $m + r$  2  $n$  und 2  $n - 2$  beträgt, in der Beschickung vorhanden sein.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte sind zahlreich und schwanken in ihrer Zusammensetzung je nachdem, welche besonderen Kohlenwasserstoffe als Beschickung verwendet werden. Bei Verwendung von Butan oder Propan als Beschickung werden z. B. mehr Produkte hergestellt als bei Verwendung von Äthan oder Methan. Verwendet man z. B. als Kohlenwasserstoffbeschickung Butan, so werden Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Butylchlorid, Dichlorbutan, Äthylchlorid, Propylchlorid, Äthan, Äthylen, Propan, Propylen oder Methan hergestellt. Bei Verwendung von Propan, Äthan oder Methan nimmt die Anzahl der verschiedenen Produkte in dem Maße ab, wie die Anzahl der im Kohlenwasserstoffbeschickungsgas enthaltenen Kohlenstoffatome abnimmt.

In Verfahren, bei denen ein Gas durch eine Schicht aus festem Material geleitet wird, können bekanntlich je nach der Gasgeschwindigkeit, Größe der Teilchen usw. unterschiedliche Bedingungen erreicht werden. Sind z. B. die Gasgeschwindigkeiten zu gering, so bleibt die Feststoffschicht praktisch statisch, das Gas strömt einfach durch die Poren der Schicht, und den in der Schicht enthaltenen Teilchen geschieht nichts. Wird andererseits die Gasgeschwindigkeit gesteigert, so werden zumindest einige der Teilchen in dem aufwärts strömenden Gasstrom dynamisch suspendiert. Infolgedessen dehnt sich die Schichthöhe aus. Derartige Schichten nennt man »dynamische Schichten«. Wird die Gasgeschwindigkeit noch weiter gesteigert, so werden alle Teilchen suspendiert und die Schichthöhe dehnt sich noch weiter aus. Zuletzt kann sich die Schicht in einem stark aufgewirbelten Zustand befinden, in dem sie einer siedenden Flüssigkeit gleicht.

Die in der vorliegenden Erfindung und in den Patentansprüchen verwendete Bezeichnung »Wirbelschicht« bezieht sich auf Verfahren, die in Katalysatorschichten mit zur Entstehung von dynamischen Schichten und Wirbelschichten führenden Gasgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Die Bedingungen zur Einrichtung derartiger Schichten hängen von verschiedenen Faktoren ab, z. B. Teilchengröße

und Gasverteilung der Schichtteilchen, Bestandteile, Gasgeschwindigkeit und Dichte der Teilchen. In »Chemical Engineering Progress«, Bd. 44 (1948), S. 201, stellen Wilhelm & Kwauk die für die Aufwirbelung einer Schicht erforderlichen verschiedenen Faktoren in einer Gleichung zusammen, und bei Befolgung der dort geschilderten Prinzipien kann man die gewünschten Schichtbedingungen erreichen. Bei der bevorzugten Durchführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Wirbelschicht von der dynamischen Schicht bevorzugt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nahezu die gesamte Oxychlorierung in dem zunächst mit den Reaktionsgasen in Berührung kommenden ersten Teil der Wirbelschicht durchgeführt. Da diese Wirbelschicht in senkrechter Stellung betrieben wird, findet die Reaktion am unteren Teil der Schicht, vor allem in den unteren 2 bis 20% der Schichthöhe statt. Da die Reaktion im wesentlichen in den unteren 2 bis 20% der in einem Reaktor enthaltenen Wirbelschicht durchgeführt wird, verwendet man den oberen Teil der Wirbelschicht, d. h. die oberen 80 bis 98%, insbesondere die oberen 65% der übrigen Schichthöhe zur Abkühlung von Katalysatorteilchen, welche durch die bei den an der Oxychlorierung beteiligten exothermen Reaktionen auftretende Wärme erhitzt wurden.

Um eine im wesentlichen vollständige Oxychlorierung im unteren Teil der verwendeten Wirbelschicht zu erzielen, sieht man in der Wirbelschicht mindestens zwei gesonderte übereinanderliegende Zonen vor. Die erste Zone wird mit geringen Gasgeschwindigkeiten betrieben, die nicht mehr als 100% über der minimalen Aufwirbelungsgeschwindigkeit für die entsprechende Art und Größe der in der Schicht enthaltenen Teilchen und die entsprechende Größe der verwendeten Schicht liegen. Die zweite Zone arbeitet mit einer Aufwirbelungsgeschwindigkeit, welche 150 bis 500% größer als die minimale Aufwirbelungsgeschwindigkeit für die entsprechende Größe und Art der verwendeten Teilchen und die Größe der verwendeten Schichten ist. Zur Erzielung dieser Ergebnisse sollte der richtige Zusammenhang zwischen der Größe der verwendeten Teilchen, ihrer Dichte und der Aufwirbelungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Dies läßt sich leicht nach dem genannten Artikel in »Chemical Engineering Progress« von Wilhelm & Kwauk bewerkstelligen. Auf Grund der geringen Aufwirbelungsgeschwindigkeit in einer ausgedehnten oder nicht begrenzten Zone der Schicht findet in der unteren Zone der Schicht maximale Reaktion statt. Die Teilchen werden bei ihrem Auftauchen aus der unteren Zone der Schicht in der gesamten oberen Zone der Schicht verteilt. Die Wärme wird durch die Gase von den heißen Teilchen entfernt und die Teilchen bewegen sich in dieser oberen Zone mit höheren Geschwindigkeiten als in der unteren Zone, in der die durch die chemische Reaktion erzeugte Wärme von den Katalysatorteilchen absorbiert wird.

Dadurch, daß bei der erfindungsgemäßen Oxychlorierung in der Wirbelschicht zwei gesondert Zonen vorgesehen sind, lassen sich leicht in den beiden Zonen der Oxychlorierung dienende Wirbelschicht verschiedene Geschwindigkeiten anwenden. Hierbei ist der Reaktor so beschaffen, daß eine einzige Wirbelschicht innerhalb der Reaktorwände enthalten ist und die Reaktorwände so geformt sind, daß die obere Zone der Wirbelschicht i

ihrem Umfang begrenzt wird, um eine erhöhte Gasgeschwindigkeit in der oberen Zone der Wirbelschicht zu liefern. Die untere Zone der Wirbelschicht wird dann auf Grund der geometrischen Form des Reaktionsgefäßes mit Aufwirbelungsgeschwindigkeiten betrieben, die geringer als jene in der oberen Zone der Wirbelschicht sind.

Um ferner zu gewährleisten, daß keine übermäßige Verbrennung dort auftritt, wo sich starke Reaktionswärme entwickelt, werden in der Zone mit hoher Geschwindigkeit z. B. Kühlmäntel und andere ähnliche Wärmeaustauschvorrichtungen verwendet.

Für die Durchführung der Oxychlorierung verwendet man als Katalysatoren Halogenide mehrwertiger Metalle, insbesondere Chloride von Metallen wie Kupfer, Eisen oder Chrom. Im allgemeinen bevorzugt man kupferhaltige Oxychlorierungskatalysatoren, und ein besonders wirksamer Katalysator für die Durchführung von Oxychlorierungen in der Wirbelschicht ist ein Kupferchlorid-Kaliumchlorid-Katalysator. Der Katalysator wird zur Verwendung in den erfindungsgemäß vorgesehenen Wirbelschichten auf einem geeigneten Träger abgeschieden.

Als Träger, der mit dem Katalysator imprägniert wird, lassen sich verschiedene Stoffe verwenden, z. B. Tonerde, Kieselerde, Kieselgur oder Fullererde. Ein besonders wichtiger Träger zur Durchführung von Oxychlorierungen in der Wirbelschicht ist »Florex« (eine calcinierte Fullererde). Ein mit äquimolaren Mengen Kupferchlorid und Kaliumchlorid imprägnierter Florexkatalysator bildet einen bevorzugten Katalysator für das erfindungsgemäße Wirbelschichtverfahren.

Die nach der vorliegenden Erfindung verwendeten Wirbelschichten enthalten gewöhnlich Katalysatorteilchen im Größenbereich von 149 bis 840  $\mu$ . Gewöhnlich werden die Katalysatorteilchen in einem solchen Größenbereich gehalten, daß mindestens 75% der in den Wirbelschichten enthaltenen Katalysatorteilchen eine Größe zwischen 240 und 600  $\mu$  haben. Es wurde gefunden, daß man bei Verwendung größerer Teilchen viel bessere Reaktionsgeschwindigkeiten, höhere Umwandlungen und geringere Verbrennung erreicht, wenn auch die Wärmeableitung aus einem großen Katalysatorteilchen ein kompliziertes Problem darstellt. Nach der vorliegenden Erfindung kann man den Vorteil der größeren Teilchen wahrnehmen, da sich die schwierige Wärmeableitung leicht überwinden läßt.

Der Katalysator läßt sich auf verschiedene Weise auf den Träger aufbringen; im allgemeinen werden die Katalysatorteilchen durch Eintauchen des Trägers in eine Lösung der Katalysatorbestandteile auf den Träger aufgebracht. Gegebenenfalls kann man auch eine katalysatorhaltige Lösung auf die Trägerteilchen geben, während die Trägerteilchen in einer Misch- oder Schüttelvorrichtung bewegt werden. Man kann ferner eine Wirbelschicht von Teilchen des Katalysatorträgers mit der Katalysatorlösung besprühen und die Schicht genügend erwärmen, um das Lösungswasser zu verdampfen.

Bei der Durchführung der Oxychlorierung können bekanntlich unterschiedliche Temperaturen angewendet werden. Die genauen Temperaturbedingungen sind von dem zu chlorierenden Kohlenwasserstoff und/oder Chlorkohlenwasserstoff und dem als Produkt gewünschten Chlorkohlenwasserstoff abhängig. Im allgemeinen werden Wirbelschichten und Oxy-

chlorierungsreaktionen bei Temperaturen zwischen 240 und 600°C durchgeführt. In ähnlicher Weise können je nachdem, welche Chlorkohlenwasserstoffe gewünscht und welche Kohlenwasserstoffe und Chlorierungsmittel verwendet werden, verschiedene Beschickungsbedingungen angewendet werden.

Die Gewinnung der Verfahrensprodukte kann z. B. durch indirekte oder direkte Kühlung, Adsorption an Kohle, Trockeneiskühlfallen und fraktionierte Destillation oder Kombinationen dieser Verfahren zur Trennung der Vielzahl von Produkten, welche in den aus diesem Verfahren abgezogenen Produktgasen enthalten sind, erfolgen. Je höher die Zahl der Kohlenstoffatome der verwendeten Kohlenwasserstoffbeschickung ist, desto größer ist im allgemeinen die Anzahl der verschiedenen erzielten Produkte und desto komplizierter ist infolgedessen das zur Trennung der Produktgase in ihre Bestandteile erforderliche Gewinnungssystem.

Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung sei auf die Zeichnung verwiesen. Es zeigt

Fig. 1 eine Form eines Reaktors, welche sich für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignet und

Fig. 2 eine andere Form des Reaktors, in welchem sich das Verfahren der vorliegenden Erfindung durchführen läßt.

Fig. 1 zeigt einen Reaktor 1, in dessen unterem Teil eine Verteilerplatte 2 vorgesehen ist. Man führt Sauerstoff durch Leitung 3, Chlor, HCl oder Mischungen aus Chlor und HCl durch Leitung 4 und einen Kohlenwasserstoff und/oder Chlorkohlenwasserstoff durch Leitung 5 ein. Unterhalb der Verteilerplatte 2 befindet sich ein Windkasten 6, und die gasförmigen Stoffe, die durch die Beschickungsleitungen 3, 4 und 5 eingeführt werden, treten durch die in der Verteilerplatte befindlichen Öffnungen 7 in die Reaktionszone ein. Die aufgewirbelten Katalysatorteilchen sind in der Schicht 8 enthalten, die sich über einen erweiterten Teil 9 und einen verengten Teil 10 erstreckt, so daß eine einheitliche Wirbelschicht zur Verfügung steht. Auf Grund der Verengung im oberen Teil der Schicht sind die Aufwirbelungsgeschwindigkeiten in diesem oberen Teil wesentlich größer als im unteren Teil. Die Gasbeschickungsgeschwindigkeiten für den Windkasten werden so eingestellt, daß man im unteren erweiterten Teil der Schicht eine Aufwirbelungsgeschwindigkeit erzielt, welche um nicht mehr als 100% größer als die minimale Aufwirbelungsgeschwindigkeit für die in der Schicht 9 enthaltenen Teilchen ist. Infolge dieser geringen Aufwirbelungsgeschwindigkeit im erweiterten Teil der Schicht findet im unteren Teil der Schicht maximale Reaktion statt. Auf Grund der zufälligen Teilchenbewegung in einer Wirbelschicht werden die Teilchen verteilt, sobald sie aus der unteren Zone 9 der Schicht in die verengte Zone 10 der Schicht gelangen, und die Wärme wird durch die mit höheren Geschwindigkeiten als in der unteren Zone durch diese Zone strömenden Gase mit hoher Geschwindigkeit von den heißen Teilchen und Gasen abgeleitet. Auf diese Weise ist es möglich, die maximale Produktivität aus einem gegebenen Gewicht oder Volumen Katalysator zu erzielen.

Um weiterhin zu gewährleisten, daß keine übermäßige Verbrennung stattfindet, wird ein Kühlmantel 11 im oberen Teil der Wirbelschicht vorgesehen, wo auf Grund der hohen Teilchengeschwindigkeit maxi-

male Wärmeaustauschgeschwindigkeiten erhältlich sind. Die Wärme der im Teil 10 der Wirbelschicht enthaltenen Katalysatorteilchen wird daher größtenteils durch den Kühlmantel 11 abgeleitet, worauf diese Teilchen aus der Zone 10 in die Zone 9 der Wirbelschicht geleitet werden, in der sie erneut für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Die Zeichnung zeigt einen Kühlmantel als Wärmeaustauschfläche, doch können selbstverständlich auch andere übliche Wärmeaustauschvorrichtungen Verwendung finden. Zum Beispiel kann man Bayonet-Kühler, Haarnadelkühler und ähnliche Vorrichtungen verwenden, um den größten Teil der in der Reaktionszone der Schicht erzeugten Wärme zu entfernen.

Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführungsform der Erfindung. Hier wird ein Reaktionsgefäß 101 gezeigt, in dessen unterem Teil eine Verteilerplatte 102 mit mehreren Bohrlöchern 107 angebracht ist. Die allgemein mit 108 bezeichnete Wirbelschicht wird von den Reaktorwänden umgeben, und die Wände rund um die Reaktionszone oder Wirbelschicht sind von einem Kühl- oder Wärmeübertragungsmantel 111 umgeben. Im oberen Teil der Schicht befindet sich eine Kühlschlange 109 mit einem Zufluß 110 und einem Abfluß 112. Ein Staubfänger 115 befindet sich im Gasraum 116 oberhalb der Reaktionsschicht 108 und besitzt einen Gasauslaß 117 zur Entfernung der gasförmigen Reaktionsprodukte. Am Boden des Staubfängers ist ein Tauchrohr 118 zur Rückleitung des Katalysators in die Reaktionsschicht bis unterhalb der oberen Begrenzung der Schicht vorgesehen. Die durch die Leitungen 120, 121 und 122 in die Schicht eingeführten Gase gelangen durch eine gemeinsame Gasleitung 124 in den unterhalb der Verteilerplatte liegenden Windkasten 123.

Beim Betrieb dieser Ausführungsform werden die in den Windkasten eingeleiteten Gase mit solchen Geschwindigkeiten durch die Verteilerplatte 102 und die Öffnungen 107 geleitet, daß die im Reaktionsgefäß enthaltene Schicht von Katalysatorteilchen aufgewirbelt wird. Da das Reaktionsgefäß über die gesamte Länge der Wirbelschicht einen gleichmäßigen Durchmesser hat, wären die Gasgeschwindigkeiten innerhalb der Schicht normalerweise gleichmäßig. Die Kühlschlange 109 stellt jedoch auf Grund ihrer großen Oberfläche im oberen Teil der Schicht eine beträchtliche Begrenzung für den Gasdurchlaß durch den oberen Teil der Schicht dar und dient damit zur Erzielung eines begrenzten oberen Teils der Schicht. Auf diese Weise erhält man im oberen Teil der Schicht, in dem sich die Kühlschlange befindet, eine Zone mit hoher Geschwindigkeit.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erreicht man für aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und ihre unvollständig chlorierten Derivate, welche der Oxychlorierung in einer Wirbelschicht unterworfen werden, einen hohen Ausnutzungsgrad, wobei nur geringe oder überhaupt keine Verbrennung stattfindet.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Arbeitsweisen, die sich zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens anwenden lassen.

### Beispiel 1

#### a) Katalysatorherstellung

Als Katalysatorträgermaterial wurde Florex, eine calcinierte Diatomeenerde mit einer Teilchengröße zwischen 149 und 250  $\mu$  verwendet. 400 g der Florex-

teilchen werden in eine drehbare Schüttelvorrichtung eingefüllt. Die Vorrichtung wurde in Bewegung gesetzt und der Inhalt wurde auf eine Temperatur von 140° C erhitzt. Durch Lösen von 440 g Kupferchlorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) und 186 g Kaliumchlorid (KCl) in 1000 ccm Wasser wurde eine Vorratslösung hergestellt. 586 g der Vorratslösung von Kupferchlorid-Kaliumchlorid wurden mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 1533 ccm verdünnt und diese verdünnte Lösung wurde als Katalysatorlösung verwendet. Diese verdünnte Lösung wurde dem Florex in der Schüttelvorrichtung tropfenweise zugesetzt und die Schüttelvorrichtung wurde während der Zugabe kontinuierlich erhitzt. Sobald die Lösung vollständig zugesetzt war, wurde das imprägnierte Florex in der Schüttelvorrichtung durch weitere 30 Minuten Drehen und gleichzeitiges Erhitzen des Inhalts auf eine Temperatur von 140° C getrocknet. Bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators (Träger + wirksamer Bestandteil) enthielt der fertige Katalysator 10 Gewichtsprozent Kupfer auf wasserfreier Basis.

#### b) Oxychlorierung

Als Wirbelschichtreaktor wurde gemäß Fig. 2 ein 2,4 m hoher Nickelreaktor mit einem Durchmesser von 38 cm verwendet. Das Reaktionsgefäß war von einem Stahlmantel mit einem Durchmesser von 50 cm umgeben, welcher ein ringförmiges Wärmeaustauschsystem bildete, und zum Erhitzen oder Abkühlen der Wirbelschicht verwendete man ein Diphenyl-Diphenyloxyd-Eutektikum. Ein innerer Zykloabscheider aus Nickel mit einem Durchmesser von 20 cm befand sich am oberen Ende des Reaktionsgefäßes in einer 45 cm hohen erweiterten Zone mit einem Durchmesser von 50 cm. Im inneren Teil des Reaktionsgefäßes war eine Nickelverteilerplatte angebracht, in der sich eine Vielzahl von Bohröffnungen befand. Unter der Verteilerplatte befand sich eine Kammer oder ein Windkasten, der an den Seiten und am Boden geschlossen war und als Einführungskammer für die Reaktionsbeschickungen diente. Die in das Reaktionsgefäß eingeführten Gase strömten aus der Kammer durch die Bohrlöcher der Verteilerplatte in das eigentliche Reaktionsgefäß.

Das Reaktionsgefäß wurde bis zu einer Tiefe von 1,8 m mit den nach Beispiel 1 a hergestellten Katalysatorteilchen gefüllt. Für die Einführung von Sauerstoff, Kohlenwasserstoffen und/oder Chlorkohlenwasserstoffen und einem Chlorierungsmittel in den Windkasten des Reaktionsgefäßes waren drei Gasbeschickungsleitungen vorgesehen. Im oberen Teil der Wirbelschicht befand sich eine Kühlschlange, die aus 10,8 m Nickelrohr mit einer Dicke von 1,25 cm bestand und durch die man Wasser unter einem Druck von 2,1  $\text{kg/cm}^2$  leitete, um einen Teil der Wärme abzuleiten, die durch die auf dem Wirbelschichtkatalysator stattfindende Reaktion entstand. Unter Verwendung dieser Anlage wurden Äthylendichlorid, HCl und Sauerstoff in einem Molverhältnis von 1,0:1,1:1,2 in den Windkasten des Reaktionsgefäßes eingeführt. Die minimale Aufwirbelungsgeschwindigkeit für die verwendeten Wirbelschichtteilchen betrug 0,045 bis 0,092 m/Sek. Die oberflächliche lineare Geschwindigkeit der in die Reaktionskammer eintretenden Gase betrug etwa 0,15 m/Sek. Die Gase im oberen oder Kühlteil der Reaktionskammer hatten eine oberflächliche Geschwindigkeit von etwa 0,21 m/Sek. Die Temperatur der Reaktions-

zone wurde zwischen 399 und 455° C gehalten, und es wurden Perchloräthylen und Trichloräthylen hergestellt. Die Ausbeute an Perchloräthylen und Trichloräthylen betrug, bezogen auf Äthylendichlorid, 66,1% und bezogen auf Halogen 80,3%. Die Verbrennung des Beschickungsmaterials betrug weniger als 12%.

### Beispiel 2

Unter Verwendung des Katalysators von Beispiel 1a und der Anlage von Beispiel 1b wurden Äthylen, HCl und Sauerstoff in einer bei 288° C arbeitenden Wirbelschicht-Reaktionszone umgesetzt. Das Molbeschickungsverhältnis von Äthylen zu HCl zu O<sub>2</sub> wurde bei 1,0:2,0:0,58 gehalten. Die oberflächliche lineare Geschwindigkeit der Beschickungsgase im unteren Teil des Reaktionsgefäßes wurde bei 0,12 m/Sek. gehalten, während die lineare Geschwindigkeit der Gase in dem Kühlteil des Reaktionsgefäßes 0,168 m/Sek. betrug. 1,2-Dichloräthan wurde in einer Ausbeute von 95,1%, bezogen auf Äthylen, und von 93,7%, bezogen auf HCl, erhalten.

### Beispiel 3

Unter Verwendung des Katalysators von Beispiel 1a und des Reaktorsystems von Beispiel 1b wurden 1,2-Dichloräthan, Chlor und Sauerstoff in das Reaktionsgefäß eingeführt und in einer Katalysatorwirbelschicht umgesetzt. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wurde bei 432° C gehalten. Das Molbeschickungsverhältnis von 1,2-Dichloräthan zu Chlor zu Sauerstoff wurde bei 1:0,60:1,05 gehalten. Die oberflächliche lineare Geschwindigkeit der in die Wirbelschicht eintretenden Gase wurde auf 0,09 m/Sek. eingestellt. Die oberflächliche lineare Geschwindigkeit der Gase in dem Kühlteil des Reaktionsgefäßes betrug 0,126 m/Sek. Unter diesen Be-

dingungen wurden Perchloräthylen und Trichloräthylen in Ausbeuten von 77,1%, bezogen auf 1,2-Dichloräthan, bzw. von 90,3%, bezogen auf Chlor, erhalten.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oxychlorierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und deren unvollständig chlorierten Derivaten durch Umsetzung der zu chlorierenden Ausgangsstoffe mit Chlorwasserstoff, Chlor oder Gemischen von Chlorwasserstoff und Chlor und einem Sauerstoff enthaltenden Gas, in der Gasphase, in Gegenwart eines in einem senkrecht stehenden Umsetzungsraum angeordneten Wirbelschichtkatalysators, der als wirksamen Bestandteil ein Metallhalogenid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man in der unteren Zone der Wirbelschicht eine Gasgeschwindigkeit einhält, die höchstens 100% und in der oberen Zone der Wirbelschicht eine Gasgeschwindigkeit einhält, die 150 bis 500% über der minimalen Aufwirbelungsgeschwindigkeit der in der Wirbelschicht enthaltenen Katalysatorteilchen liegt, wobei die höhere Gasgeschwindigkeit in der oberen Umsetzungszone durch Verringerung des freien Querschnitts des Umsetzungsraumes erzielt wird und wobei man die Oxychlorierung zum größeren Teil in der unteren Zone (Schichthöhe 2 bis 20% der Gesamtschichthöhe) ausführt und in der oberen Zone mittels einer Kühlvorrichtung die in der unteren Zone entstehende Wärme abführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Wirbelschicht enthaltenen Katalysatorteilchen zu mindestens 75% aus Teilchen mit einer Größe von 240 bis 600 µ bestehen.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

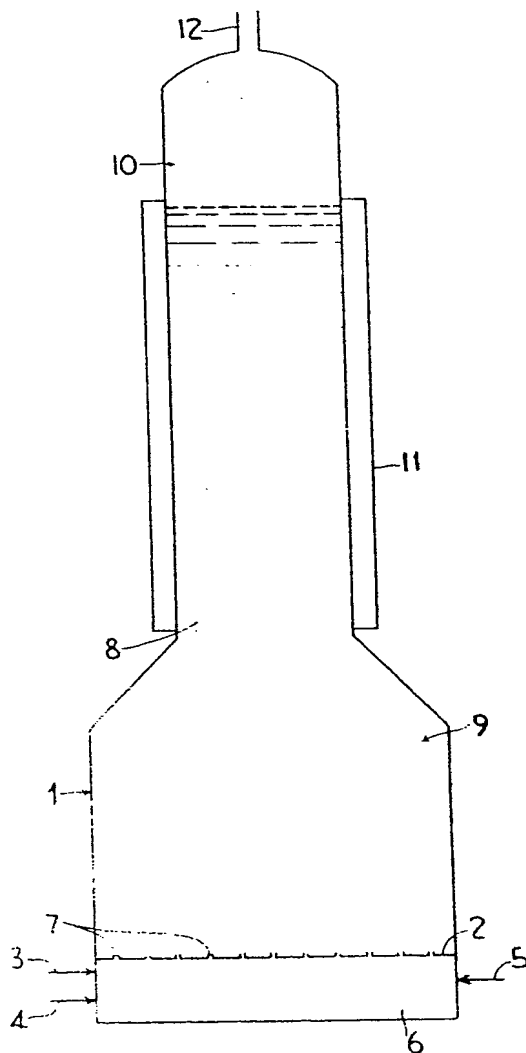
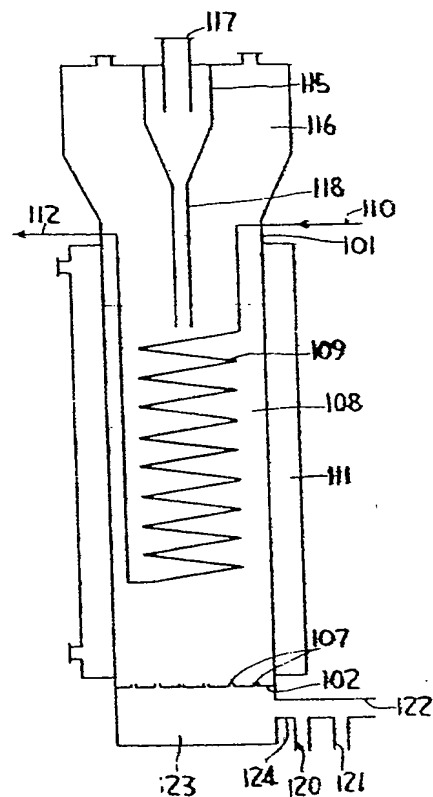


FIG. 2



Best Available Copy